

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-084060

(43)Date of publication of application : 09.04.1991

(51)Int.Cl.

C08L 67/02  
C08K 3/22  
C08L 51/06  
C08L 77/02  
C08L 77/02  
C08L 77/02  
C08L 77/02  
// (C08L 67/02  
C08L 77:00  
C08L 23:08 )

(21)Application number : 01-219267

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 26.08.1989

(72)Inventor : TOYODA YOSHIO

DOI OSAMU

OKABAYASHI YOSHIO

WAKAMURA KAZUYUKI

## (54) RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition having excellent heat resistance, reflective index, light-shielding property in a thin film, printability and epoxy resin adhesivity and suitable as a raw material for LED reflective plates by compounding a polyester resin and a polyamide resin with titanium dioxide and a specific modified polyolefin.

CONSTITUTION: (A) Blended resins comprising A1: 10-90 pts.wt. of a polyester resin and A2: a polyamide are compounded with (B) 10-50wt.%, preferably 20-40wt.%, of titanium dioxide and (C) 0.3-30wt.%, preferably 1-20wt.%, of one or more selected from modified polyolefins prepared by grafting or copolymerizing  $\alpha,\alpha$ -unsaturated dicarboxylic acids to or with  $\alpha$ -olefins or olefinic copolymers and modified polyolefins prepared by copolymerizing the olefins or modified olefinic copolymers.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-84060

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 L 67/02  
C 08 K 3/22  
C 08 L 51/06

識別記号

LNZ  
KJR  
LLE

庁内整理番号

8933-4J  
7167-4J  
7142-4J※

⑬ 公開 平成3年(1991)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

## ⑭ 発明の名称 樹脂組成物

⑮ 特 願 平1-219267

⑯ 出 願 平1(1989)8月26日

- ⑰ 発 明 者 豊 田 芳 穂 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内
- ⑰ 発 明 者 土 井 治 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内
- ⑰ 発 明 者 岡 林 義 雄 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内
- ⑰ 発 明 者 若 村 和 幸 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内
- ⑰ 出 願 人 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
- 最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリエステル樹脂10～90重量部と、ポリアミド樹脂90～10重量部とからなるブレンド樹脂組成物、(B) 酸化チタン10～50重量%及び(C)  $\alpha$ -オレフィンまたはオレフィン共重合体に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物をグラフトあるいは共重合させた変性ポリオレフィン、もしくは $\alpha$ -オレフィンまたはオレフィン共重合体と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィンの中から選ばれた少なくとも1種以上を0.3～30重量%含む樹脂組成物。

~~から成る樹脂組成物。~~

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は反射率、透光性等の光学特性及び耐熱性に優れた樹脂組成物に関するものであり、さら

に詳しくは、薄肉成形において優れた成形性及び透光性を有し、かつ優れた印刷性及びエポキシ密着性を有する発光ダイオード表示素子(以下LEDという)反射板に適した樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

反射板用素材として無機充填材、特に酸化チタンを配合した合成樹脂が広く使用されている。

しかしながら、LED用の反射板のように、合成樹脂から形成された箱型の反射枠にダイオードを挿入し熱硬化型エポキシ樹脂で固める製造工程を要する場合や、照明用反射板のように常時高温下にさらされる場合には反射率や透光性のとき光学的特性以外に耐熱性を必要とし、このために現在主として変性ポリフェニレンオキサ이드(以下変性PPOという)に酸化チタンを配合した組成物が使用されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、従来の変性PPOを使用した場合、それ自身が黄色味を帯びているため、酸化チ

タン等の無機充填材を配合しても十分な反射率は得られず、その結果LEDとしての輝度が劣ること、耐熱温度が約120℃と低くエポキシ樹脂硬化時間が長くなるという問題点があった。

さらに、LEDは文字表示において、点灯セルを組み合わせることにより所定の記号等を表示するが、セル間の隔壁を薄くすることによりシャープな記号等を表示することができる。しかし、セル内の隔壁を薄くすることによる点灯セルの光の無点灯セルの漏洩防止のためLED用反射板の遮光性の向上が求められている。しかし、従来の変性PPOを使用した反射材料では遮光性に限界があり、全体として不明瞭な表示になるという問題点があった。

本発明者はこのような従来技術の問題点を解消し、耐熱性、反射率及び薄肉での遮光性に優れ、かつ生産性、成形性および印刷性、エポキシ密着性に優れたLED用反射板素材として極めて有用な樹脂組成物を提供する事を目的とするものである。

ン、もしくは $\alpha$ -オレフィンまたはオレフィン共重合体と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィンの中から選ばれた少なくとも1種以上を0.3～30重量%含む樹脂組成物に関するものである。

本発明の(A)成分として用いられるポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレートないし少なくとも80モル%以上のエチレンテレフタレート繰り返し単位を有するポリエステル、またはポリブチレンテレフタレートないし少なくとも80モル%以上のブチレンテレフタレート繰り返し単位を有するポリエステルであり、全酸成分の10モル%以下の量でフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸あるいは $p$ -オキシ安息香酸のごときオキシ酸などを酸成分として用いることが可能であり、また全アルコール成分の10モル%以下の量で1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、

(課題を解決するための手段)

本発明者はこのような従来技術の課題を解決するために鋭意研究の結果、ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂に酸化チタンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物をグラフトあるいは共重合した変性ポリオレフィン、もしくはグリシジル基を含有する変性ポリオレフィンの少なくとも1種以上とをコンパウンドすることにより、150℃の雰囲気下においても変形しない耐熱性を有する組成物を見だし、さらに反射率、薄肉での遮光性に優れ、かつ生産性、成形性、印刷性及びエポキシ密着性に優れたLED用反射板素材として極めて有用な樹脂組成物になる事を見だし本発明に到達した。

すなわち本発明は、(A)ポリエステル樹脂10～90重量部と、ポリアミド樹脂90～10重量部とからなるブレンド樹脂組成物、(B)酸化チタン10～50重量%及び(C) $\alpha$ -オレフィンまたはオレフィン共重合体に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物をグラフトあるいは共重合させた変性ポリオレフィ

1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールのごとき2価アルコール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとき多価アルコールなどをアルコール成分として用いることが可能である。このようなポリエステル樹脂は常法による熔融重縮合反応によって得られ、フェノール/テトラクロロエタン等重量混合溶媒中20℃で測定した極限粘度が0.5以上、好ましくは0.55以上のものが好ましい。

本発明の(A)成分として用いられるポリアミド樹脂は、ポリカブラミド、ポリラウリンラクタム、ポリテトラメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリデカメチレンアジバミド、ポリ11-アミノウンデカノイック酸、ポリ12-アミノドデカノイック酸、ポリヘキサメチレンジイマミドなどがあげられる。これらは単独あるいは共重合物、混合物であってもよい。好ましいポリアミド樹脂の相対

溶液粘度は96%硫酸中25℃で測定した値が2.0以上のものである。

本発明の(B)成分として用いられる酸化チタンはルチル型が好ましい。

本発明の(C)成分として用いられる変性ポリオレフィンを製造する際の出発物質として使用される $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどをあげることができる。

また $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸としては無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ブチニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などをあげることができる。

また $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとしてはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどを挙げることができる。

さらに共重合可能な不飽和モノマーとしてビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピル酸ビニルな

どのビニルエステル類、メチル、エチル、プロピルなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類、アクリロニトリル、スチレンなどを共重合せしめてもよい。

本発明による樹脂組成物において、(A)成分におけるポリエステル樹脂とポリアミド樹脂とのブレンド比は重量比で10:90~90:10の範囲であり、好ましくは20:80~80:20の範囲である。

ブレンド樹脂組成物において一方の樹脂の割合が重量比で10未満の場合には十分な遮光性が得られず好ましくない。

本発明において(B)成分として用いられる酸化チタンの配合量については、10~50重量%であり、好ましくは20~40重量%である。10重量%未満では十分な反射率、遮光性が得られず、また十分な耐熱性も得られず好ましくない。逆に50重量%を越える量を配合しても光学特性、耐熱性とも向上せず、かえって脆くなり、酸化チタンも分散しにくくなり外観不良になる恐れがあり好ましくない。

本発明において(C)成分として用いられる変性ポリオフィンの配合量については、0.3~30重量%であり、好ましくは1~20重量%である。0.3重量%未満では、生産性が劣り、組成により引き取れない可能性があり、引き取れたにしても十分な遮光性が発現されず、逆に30重量%より多くなると耐熱性及び成形性が低下するので好ましくない。

本発明樹脂組成物の製造法としては、従来用いられるエクストルーダーによる熔融押出法が好ましい。エクストルーダーの特徴としては、単軸、多軸のものが用いられる。

その場合、ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂を熔融押出しして得られるブレンド樹脂組成物(A)に(B)、(C)成分を同様の方法で添加熔融押出しして作ってもよいし、またポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、(B)、(C)成分を同時に熔融押出しして作ってもよい。特に後者の場合は、混練のよい熔融押出機を用いて各成分を同時に押し出せば加熱熔融状態での滞留時間が短くてすみ、樹脂の熱

劣化による滞留が短くてすみ、樹脂の熱劣化による着色が抑えられ反射率の優れた樹脂組成物が経済的に得られる。

さらに本発明による樹脂組成物には、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、マイカ、タルク、石英粉、ケイ酸土、酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、ケイ酸カルシウムの結晶化促進剤の1種またはそれ以上を使用することができるが、なかでもマイカ、カオリン、シリカ、タルクが本発明において有用である。

さらに、本発明による樹脂組成物には難燃性を高めるためにハロゲン化炭化水素、酸化アンチモンのごとき難燃剤、見かけの白度を高めるための蛍光増白剤、遮光性を高めるためにカーボンブラック、成形時の離形成を容易にするためにシリコン樹脂、ワックスなどの離型剤、また多価フェノール、銅化合物のごとき酸化防止剤などを添加混合してもよい。これら添加剤のうち難燃剤、酸化防止剤の添加量は製品に要求される程度に応じて

適宜決められるが、蛍光増白剤、カーボンブラック、離型剤の添加量は樹脂組成物に対して0.1重量%以下の微量でよい。

次に実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明する。

#### (実施例)

##### 実施例1、比較例1～2

ポリエチレンテレフタレート（フェノール/テトラクロルエタン等重量混合溶液中20℃で測定した極限粘度が0.68）30重量部、ポリカブラミド（96%濃硫酸中25℃で測定した相対粘度が3.10）70重量部に對し、ルチル型酸化チタン（デュボンR-101）25重量%、無水マレイン酸グラフトエチレン-プロピレン共重合体（三井石油化学工業N-タフマーMA8510）5重量%をブレンダーにて混合攪拌し、110℃で6時間真空下で乾燥した後エクストルーダーにて熔融押出ししてテグスを作成し、ついでこのテグスを水冷後カットしてチップを得た。得られたチップを110℃で6時間真空下で乾燥した後、射出成形機にて厚さ2

mm、50φの円板、及び幅20mm、長さ20mm、深さ10mm、厚さ2mmの箱型を作成した。比較として現在市販されているLED反射板用樹脂組成物、即ちルチル型酸化チタン25重量%を含むABS、密性ポリフェニレンオキサイドなどの樹脂組成物（比較例1～2）についても上記と同様の円板及び箱型を作成した。

光学特性（反射率、透光性）及び印刷性は2mmの円板を用い、耐熱性およびエポキシ密着性は箱型を用いて評価した。また生産性は二軸の押出機PCM-30（池貝鉄鋼製）を用いて引き取り性を評価した。結果を表1に示す。

判定は以下の基準で行った。

#### 生産性

◎大変良好、○良好、△やや引き取り不良、  
×引き取り不良

#### 反射率

色差計（日本電色工業製）を用いY（%）で評価した。

#### 透光性

光源に実体顕微鏡用ファイバ照明装置（日本光学製）を用い、光源を接触させ暗室で光の透過度合を目視で観察した。

◎全く透過せず、○ほとんど透過せず、△若干透過する、×透過する

#### 成形性

東芝製IS-80を用い以下の成形条件にて評価した。

成形温度：240℃

射出圧：1000kg/cm<sup>2</sup>

金型温度：50℃

冷却時間：10秒

サイクル時間：30秒

◎大変良好、○良好、△やや離型不良、×離型不良

#### 耐熱性

箱型の成形品を150℃の熱風乾燥機の中に1時間放置した後の変形度合いを目視評価した。

◎全く変形せず、○ほとんど変形せず、△やや

変形する、×かなり変形する

#### 印刷性

インキにゼンテックス（黒）（大同染料製）を用い200メッシュのスクリーン<sup>印</sup>版を使用して塗布し、90℃で20分間強制乾燥した。

さらに、塗布板を130℃で2週間、乾熱処理し、耐久後の塗膜の密着性をセロテープ基盤目剥離試験により評価した。

◎全く剥離せず、○ほとんど剥離せず、△若干剥離する、×大部分が剥離する

#### エポキシ密着性

エポキシ樹脂に二液性の熱硬化型NT-8006（日東電工製）を用い箱型に注入し、135℃で9時間硬化させた。

さらに、それを130℃で2週間乾熱処理し、耐久後の硬化エポキシ樹脂との密着性を充満品を破壊剥離して評価した。

○材破した、×界面剥離した

#### 実施例2～4、比較例3～7

実施例1と同様に、但しポリエステル樹脂、ポ

リアミド樹脂、酸化チタンおよび変性ポリオレフィンの配合量を変更して表2の結果を得た。

表2におけるPET、N-6は各々ポリエチレンテレフタレート、ポリカブラミドの略語であり、各成分は実施例1で使用了なものと同じものを用いた。

比較例3,4,5及び7で調整した樹脂組成物は、反射率、遮光性、耐熱性等の反射板用樹脂組成物に必要な諸特性のいずれかが不十分であり、このために実用に耐え得ないものであった。

また、比較例6の配合ではエクストルーダーからの熔融押し出し時に連続したテグスの成形ができず、チップ化できなかった。

#### 実施例5,6,比較例8,9

ポリブチレンテレフタレート(東レ製1100S)70重量部、ポリヘキサメチレンアジバミド(ICI製マラニールA125)30重量部に対しルチル型酸化チタン(帝国化工製JR-600E)25重量%、メタクリル酸グリシジル変性ポリプロピレン(住友化学製ボンドファーストG)5%

をブレンダーにて混合攪拌して、実施例1と同様、乾燥した後、熔融押し出してチップを得た。そのチップを実施例1と同様に成形してサンプルを得、実施例1と同様に評価した。(実施例5)

さらに、実施例5において使用したボンドファーストG、5重量%にかえて、メタクリル酸グリシジル変性ポリエチレン(住友化学製ボンドファーストE)3重量%、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(三井石油化学製N-タフマー、C-800X)2重量%を使用した場合を評価した(実施例6)。

また、比較例として実施例5において使用したボンドファーストG、5部にかえて、未変性の汎用ポリプロピレン(三井石油化学製ハイボール)5部を使用した場合(比較例8)と無水ハイミック酸変性エチレン-プロピレン共重合体(東燃石油化学製CMP)5部を使用した場合(比較例9)を評価した。

結果を表3に示す。これからも判るように実施例5,6から得られた樹脂組成物はLED反射板

用素材として有用な素材であることが判る。

また、未変性のポリプロピレンを使用した場合(比較例8)は生産性が悪いばかりかLED反射板用素材として必要な遮光性、印刷性が劣っている。

そして、無水ハイミック酸変性オレフィン共重合体を使用した場合(比較例9)は光学特性は優れているが成形性、印刷性が劣っている。

表 1

	実施例	比較例	
	1	1	2
生産性	○	—	—
反射率(%)	94	82	84
遮光性	○	×	△
成形性	◎	◎	◎
耐熱性	○	×	△
印刷性	◎	○	◎
エポキシ密着性	○	○	×

表 2

		実施例			比較例				
		2	3	4	3	4	5	6	7
組 成	PET(重量部)	20	50	80	5	40	40	50	50
	N-6(重量部)	80	50	20	95	60	60	50	50
	酸化チタン(重量%)	30	20	25	30	5	60	25	25
	変性ポリオレフィン(重量%)	3	10	5	5	3	3	—	40
性 能	生産性	◎	○	○	◎	○	△	×	○
	反射率	95	93	94	94	75	94	—	91
	遮光性	○	○	◎	×	×	◎	—	△
	成形性	◎	○	○	◎	○	△	—	×
	耐熱性	◎	○	○	◎	×	○	—	×
	印刷性	○	○	◎	○	○	○	—	×
	エポキシ密着性	○	○	○	○	○	×	—	×

表 3

	実施例		比較例	
	5	6	8	9
生産性	○	◎	△	○
反射率(%)	92	95	91	93
遮光性	○	◎	△	○
成形性	○	◎	△	△
耐熱性	◎	◎	○	○
印刷性	○	◎	△	△
エポキシ密着性	○	○	×	○

(発明の効果)

本発明の要件を満足する樹脂組成物は光学特性(反射率、遮光性)、耐熱性に優れており、LED反射板や照明用反射板等に極めて有効な反射板用樹脂組成物である。

特許出願人 ユニチカ株式会社

第1頁の続き

⑨Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 77/02

 //(C 08 L 67/02  
 77:00  
 23:08)

識別記号

庁内整理番号

KKR	C	9053-4 J
LQS	B	9053-4 J
LQU	A	9053-4 J